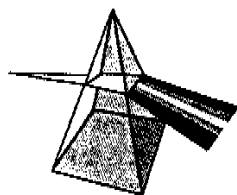


【技術報告】

マイクロ波誘導プラズマ質量分析による
環境試料中 ^{129}I 分析の基礎的検討吉田 美香 渡辺 均 片桐 裕実
赤津 康夫

東海事業所 安全管理部

資料番号：102-8

A Basic Examination of Analysis for ^{129}I in Environment
Samples by MIP-MSMika YOSHIDA Hitoshi WATANABE Hiromi KATAGIRI
Yasuo AKATSU
Health and Safety Division, Tokai Works

^{129}I は、その半減期が1600万年ときわめて長いため、環境中における移行挙動等を把握する必要がある。しかし、環境中 ^{129}I 濃度は極低レベルであるため、ヨウ素のみを精製分離し、 β 線を測定する放射化学分析法での定量は困難である。環境試料中 ^{129}I 分析法としては、 ^{129}I を高感度に測定できる中性子放射化分析法が主に用いられているが、この分析法は、原子炉が必要なため大がかりであり、操作が複雑で長時間を要す等の諸問題がある。

このため、近年、高感度元素分析装置として開発されたマイクロ波誘導プラズマ質量分析(MIP-MS)の環境試料中 ^{129}I 分析への適用性を検討した。その結果、土壌試料500gを用いた場合の検出下限値は、 10^{-5}Bq/g 程度と試算され、低レベル試料へ適用できることが確認できた。

Having a radionuclide with a half-life as long as sixteen million years, ^{129}I is required to grasp the behavior in environment. However, the concentration of ^{129}I in environment is extremely low. Therefore it is difficult to conduct the method of radiochemical analysis for selective purification of iodine, and measurement of beta radiation. The main current of measurement for ^{129}I in environmental samples is neutron activation analysis for high sensitivity, but that has some problems. The neutron activation analysis is so large-scaled as will require nuclear reactor, that operation is both complicated and time is consuming.

MIP-MS, which was developed for equipment of detection limits as low as low ppb to sub-ppb for most elements under multielement scanning conditions, was tested basically for application of analysis for ^{129}I .

As a result, the detection limit of MIP-MS is estimated to be at the level of 10^{-5}Bq/g with 500g of soil. The basic examination is confirmed to apply measurement for low level of ^{129}I .

キーワード

ヨウ素-129、マイクロ波誘導プラズマ質量分析

Iodine-129, microwave induced plasma mass spectrometry, MIP-MS

1. はじめに

^{129}I は、大気中のキセノンと宇宙線による反応や土壌および海水中に存在するUおよびThの自発核分裂によって生成されるほか、人工的には大気圏内核実験や原子力施設により生成される。このように生成された ^{129}I は、その半減期が1600万年ときわめて長い。また、ヨウ素は人間にとって必須元素であり、体内では甲状腺に濃縮されることから、 ^{129}I 等の放射性ヨウ素の被ばく線量を評価する上で、 ^{129}I の環境中における移行および挙動等を把握する必要がある^{1),2)}。

しかし、環境中における ^{129}I 濃度はきわめて低く、また、放出エネルギーも低い(β 線最大エネルギー：150keV、 γ 線エネルギー：39.6keV(放出率：7.5%))ため、ヨウ素のみを精製分離し、 β 線あるいは γ 線を測定する放射化学分析法による定量は困難である。

このため、現状では環境試料中の ^{129}I 分析法として、放射化学分析法に比べより低い分析目標レベルまで定量できる中性子放射化分析法³⁾⁻⁵⁾を用いることが主流となっている。これは、ヨウ素を精製分離後、 $^{129}\text{I}(n, \gamma)^{130}\text{I}$ 反応によって ^{130}I を生

成させ、 ^{130}I から放出される γ 線を測定する分析法であり、この方法による分析目標レベルは、100 g 乾土の土壌試料を用いた場合、 $5 \times 10^{-3} \text{ Bq/kg}$ 乾土である⁶⁾。しかし、この分析法は原子炉を必要とするため大がかりとなり、原子炉の運転に分析スケジュールが制約されると同時に分析操作が複雑で長時間を要するという諸問題がある。

そこで、近年、ppt レベルの微量無機元素濃度を測定できる高感度元素分析装置として開発されたマイクロ波誘導プラズマ質量分析装置⁷⁾ (Microwave Induced Plasma Mass Spectrometer: MIP-MS) を用いて、環境試料中 ^{129}I 分析への適用の可能性についての基礎的検討を実施したので、その結果を紹介する。

2. 試験概要

2.1 装置

測定装置は、(株)日立製作所製 MIP-MS (P-6000) を用いた。その構造を図 1 に示す。装置は、主に試料を導入するための試料導入系、試料をイオン化するための大気圧ドーナツ状プラズマ系、イオン化した試料を質量分析計に輸送して検出するための輸送系、質量分析系、イオン検出系等から構成されている。イオン化源を除き、基本的な構造は誘導結合プラズマ質量分析装置 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer: ICP-MS) と同様である。

ICP-MS のイオン化源は、数十 MHz の高周波および数 kW の電力のアルゴンプラズマである。

しかし、アルゴンガスは不純物として ^{129}Xe を含んでおり、 ^{129}Xe が ^{129}I の同重体となるため ^{129}I の高感度測定は不可能である。また、アルゴンガスの物理特性は、破壊電位傾向 6.7 kV/cm (760 Torr)、熱伝導率 $1.63 \times 10^{-2} \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (0°C) であり⁸⁾、放電しやすい性質であるが、アルゴンガスより小さい質量数のガスは破壊電位傾向および熱伝導率放電が大きく放電しにくいいため、より大きな電力が必要となる。このため、ヘリウムや窒素等の他ガスを用いる方法が研究開発⁹⁾ されており、その一つが MIP-MS である。

MIP-MS のイオン化源は、数十 GHz のマイクロ波および数 kW の電力の窒素プラズマである。MIP-MS は ICP-MS に比べ高い周波数を用いており、円筒空洞共振器 (共鳴キャンビティ) を使用することによりエネルギーを狭い空間に集中させ、高いエネルギー密度を比較的容易に得ることができるため、放電しにくい窒素 (破壊電位傾向 35.4 kV/cm (760 Torr)、熱伝導率 $2.40 \times 10^{-2} \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (0°C)) のプラズマを大気圧下でかつ低出力で発生させることができる。また、プラズマに窒素ガスを用いることにより、アルゴンガスに含有されるような不純物がほとんど無く、妨害イオン (バックグラウンドイオン) が発生しても、その質量数は ICP-MS の 80 以下から 50 以下に低減できるため⁷⁾、 ^{129}I 測定へのスペクトル干渉はほとんどない。

なお、本装置の検出器としては二次電子増倍管 (Chan-neltron Electron Multiplier: CEM) およびファラデーカップ (Faraday Cap: FC) を装備

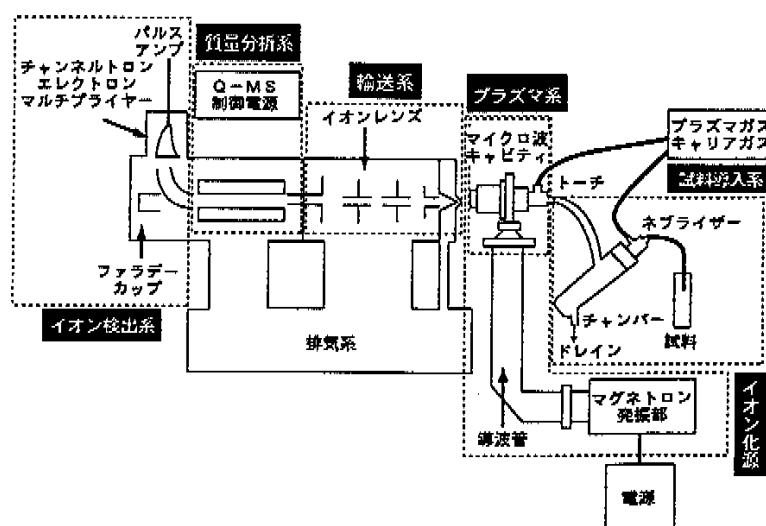


図1 マイクロ波導入プラズマ質量分析装置の構成図

表1 環境試料中の ^{129}I および ^{127}I 濃度

	^{129}I	^{127}I	(ppm)
閥 水	$(0.03 - 1.7) \times 10^{-8}$	0.0025 - 0.0034	
表層土壌	$(0.18 - 5.1) \times 10^{-6}$	17 - 59	
松 葉	$(0.18 - 4.9) \times 10^{-6}$	0.28 - 0.41	
海 藻	$(0.006 - 1.7) \times 10^{-6}$	4.8 - 68	

注) ^{129}I については、村松らの報告¹⁰⁾を基に計算した。

しており、低濃度の試料は前者で、高濃度の試料は後者で検出する。

2.2 ^{129}I 測定の基本性能試験

MIP-MS を ^{129}I 分析に適用するためには、装置の ^{129}I に対する基本的性能を把握しなければならない。このため、 ^{129}I の濃度に対する計数率の相関関係の調査および ^{129}I の検出下限値(Detection Limit : D.L.)を試算した。また、表1に示すように環境中には安定ヨウ素(^{127}I)が ^{129}I に比べ多く存在し¹⁰⁾、測定においては ^{129}I の近傍質量数であることから、 ^{127}I の ^{129}I へのスペクトル干渉を調査した。

(1) 試料

測定試料は、超純水を溶媒とした ^{129}I および ^{127}I を含む水溶液系試料を用いた。試料中 ^{129}I の濃度範囲は0~2.2Bq/ml、 ^{127}I の濃度範囲は0~820 μg /mlである。

(2) 測定条件

MIP-MS の測定条件を表2に示す。周波数2.45 GHz、最大1.3kWのマイクロ波を供給し、プラズマガスとして流量14 ℓ /minおよびキャリアガスとして1.3 ℓ /minの窒素を用いた。試料の導入速度は0.3ml/minである。また、検出条件は、滞在時間50msおよび積分時間2sである。

2.3 溶媒の検討

環境試料中のヨウ素の精製分離は、中性子放射化分析法の有機溶媒による抽出法が適用可能と考えられる。抽出溶媒中のヨウ素を、直接、MIP-MS 測定の試料として用いるために、各種有機溶

液による測定への影響について検討した。

(1) 試料

有機溶液として、98%-キシレンおよび25%-水酸化テトラメチルアンモニウム (Tetramethylammonium hydroxide : TMAH) を用いた。

(2) 測定条件

MIP-MS の測定条件は、2.2(2)と同様である。ただし、試料の導入に当たっては、有機溶媒を燃焼する必要があるため、試料導入部に有機溶媒試料測定システムを接続し、プラズマガスに酸素を混合した。また、TMAH については、粘度が水と比べても十分低くネブライザーで均一な速度で導入でき、可溶性であるため¹¹⁾、上記システムでの検討のほか、直接導入についても同様に検討した。

3. 結果および考察

3.1 ^{129}I 測定の基本性能試験

(1) ^{129}I 測定

CEM を用いて、水溶液系試料の ^{129}I を測定した結果を図2に示す。相関係数 $R=0.999$ であり、よい直線性が得られた。この結果から、Currie の式¹²⁾を用いてD.L.を求めた。

$$D.L. = \frac{2.71 + 3.29(2B)^{1/2}}{T \cdot S \cdot \text{Eff}}$$

$$\left[\begin{array}{l} B : \text{バックグラウンド計数値} \\ T : \text{積分時間} \\ S : \text{試料導入速度} \\ \text{Eff} : \text{測定効率} \\ \text{Eff} = \frac{B}{T \cdot S \cdot C} \\ C : \text{検出最低濃度} \end{array} \right]$$

試算の結果、D.L. は0.92mBq/mlとなった。こ

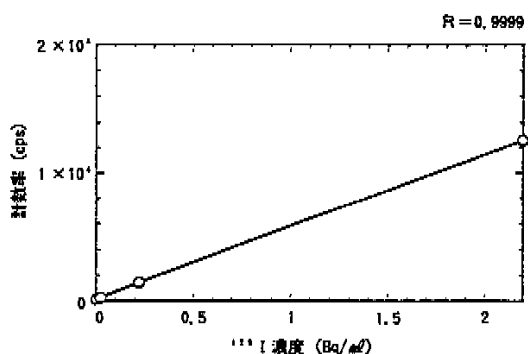
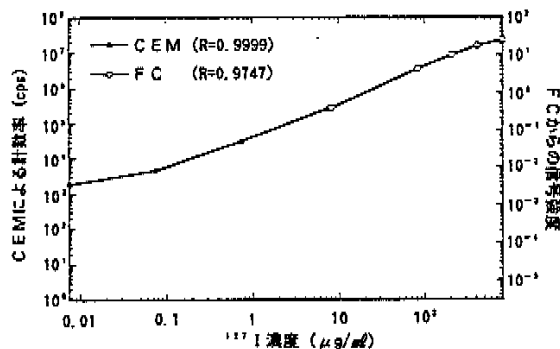
図2 ^{129}I 検量線

表2 MIP-MS 測定条件

出力 (kw)	1.3
プラズマガス流量 (ℓ /min.)	14
キャリアガス流量 (ℓ /min.)	1.3
試料導入速度 (ml/min.)	0.3
検出器 ①チャンネルトロンエレクトロンマルチプライヤー ②ファラデーカップ	
検出条件	
滞在時間 (msec.)	50
積分時間 (sec.)	2

図3 ^{127}I 検量線

の値から環境試料中 ^{129}I 濃度を評価すると、供試量数百グラムを処理し、最終的に試料を溶媒約10 mlに溶解し測定することで、これまでに報告¹³⁾されている数十mBq/kgというレベルを有意に検出できるものと考えられる。

(2) ^{127}I の ^{129}I へのスペクトル干渉

CEMおよびFCを用いて水溶液系の ^{127}I を測定した結果を図3に示す。CEMでの測定限界は 10^6cps であり、これは $10\mu\text{g/ml}$ 程度の ^{127}I 濃度に相当する。このため、これ以上の濃度の試料は、FCで測定した。CEMによる測定結果は、 $0.0075\sim 7.5\mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で $R=0.999$ であり、FCによる測定結果は、 $8.2\sim 820\mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で $R=0.974$ であった。以上の2つの検出器の使用により、 ^{127}I の測定は、 $0.0075\sim 200\mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で $R=0.998$ の良い直線性が得られた。また、 $200\mu\text{g/ml}$ 以上の濃度では、直線性が崩れ、質量数129のバックグラウンドが上昇する傾向が見られた。

このため、 ^{127}I が ^{129}I 測定へスペクトル干渉しない原子数比を把握するために、(1)および上記の ^{127}I の測定結果から、 ^{129}I の検出下限値($0.92\text{mBq/ml}=6.6\times 10^{11}\text{atoms/ml}$)および ^{127}I の測定最高濃度($200\mu\text{g/ml}=9.5\text{atoms/ml}$)を用いて、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比の測定可能な最小値を試算した。その結果、最小 6.9×10^{-7} まで測定可能であることが分かった。環境試料中の原子数比は、 $10^{-6}\sim 10^{-9}$ と報告されている¹²⁾ため、 ^{127}I が比較的低濃度の環境試料については適用可能であると考えられる。

3.2 溶媒の検討

(1) キシレン溶媒試料の測定

有機溶媒試料測定システムを用いて、キシレン溶媒試料を測定した結果、バックグラウンドの計

数値は超純水を溶媒とした試料に比べ約4倍に増加し、低濃度の ^{129}I を測定することは困難であった。これは、有機溶媒の構成元素によりバックグラウンドのカウント数が増加し、また、プラズマに酸素ガスが混合され、プラズマ温度の低下に伴いイオン化効率が低下するためであると考えられる。このため、キシレン溶媒試料については、水溶液系試料より目的元素の濃度を高く調整する必要がある。しかし、このことは供試量をさらに増量することが必要となるため、有機溶媒試料測定システムを必要とする極低レベル試料は、MIP-MSで測定することは困難である。

(2) TMAH溶媒試料の測定

有機溶媒試料測定システムを用いて測定した場合、キシレン溶媒試料と同様にバックグラウンドの計数値が増加し、高感度測定は不可能であった。

一方、直接装置に導入して測定した場合、超純水を溶媒とした試料と同程度のバックグラウンド計数値が得られ、検出限界を低く抑えて測定することが可能であることが分かった。

ヨウ素は、アルカリ溶液に溶解し、酸性溶液で揮発する性質がある。超純水を溶媒とする場合、アルカリ性に調整する必要があるが、TMAHはアルカリ溶液であるため、試料の調整も簡便化でき、環境試料分析への適用が期待できる。

4. おわりに

これまでの基礎的検討から、以下の結果を得た。

MIP-MS測定における ^{129}I のD.L.は、 0.92mBq/ml であり、土壌試料500gを用いた場合のD.L.は、約 10^{-5}Bq/g であることが試算され、土壌試料への適用の可能性が明らかとなった。ただし、現在、 ^{129}I 分析法が確立されている放射化分析による環境試料の前処理能力は約100gである^{3)~5)}ため、前処理量を向上させる検討が必要である。

MIP-MSを用いた環境試料中 ^{129}I の測定は、試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子数比が大きく測定に関与するため、測定可能な最小値を試算した結果、 6.9×10^{-7} であった。このため、試料中 ^{127}I が低濃度の環境試料については適用可能であると考えられる。

環境試料測定時の溶媒として、TMAHが有効であることが分かった。

参考文献

- 1) 福田隆司: "最近の環境における放射性ヨウ素の問題", 放医研環境セミナーシリーズ, P301 (1981).
- 2) NCRP: "Iodine-129: Evaluation of Releases from Nuclear Power Generation", Report 75, (1983).

- 3) 武石稔、並木眞、他：“環境試料中の ^{127}I および ^{129}I の中性子放射化分析法”，*保健物理*, 22, P39, (1987).
- 4) H.katagiri, O.narita, et al.:"Low Level Measurements of ^{129}I in Environmental Samples", *J. Radioanal. Nucl. chem., Articles*, 138, 1, P187 (1990).
- 5) Y.Muramatsu, S.Uchida, et al.:"Neutron Activation Analysis of Iodine-129 and Iodine-127 in Environmental Samples Collected in Japan", *J. Radioanal. Nucl. Letters*, 94, 5, P329 (1985).
- 6) 科学技術庁：“ヨウ素-129分析法”，*放射能測定法シリーズ*26, 平成 8 年 (1994).
- 7) 河口広司、中原武利：“プラズマイオン源質量分析”，*日本分光学会測定法シリーズ*28, 学会出版センター, P189, (1994).
- 8) 岡本幸雄：“MIP-MS研究開発の現状”，*日本分光化学会, ICP質量分析セミナー講演集*, P66, (1991).
- 9) A.Montaser Akbar, Van Hoven Raymond L.:"Mixed-Gas, and Helium Inductively Coupled Plasmas for Analytical Atomic Spectrometry: a Critical Review", *CRC Crit. Rev.Anal. Chem.*, 18, 1, P45, (1987).
- 10) 村松廣行、大桃洋一郎：“環境中でのヨウ素の分布と挙動について”，*放射線科学*, 31, 8, P199, (1988).
- 11) 赤羽勤子、清水駿平：“有機アルカリ-水酸化テトラメチルアンモニウム”，*ふんせき*, P40, (1991).
- 12) Loyd A. Currie:"Limits for Quantitative Determination", *Anal. chem.* 40, 3, P586 (1986).
- 13) Y.Muramatsu and Y.Ohmomo : "Iodine-129 and iodine-127 in Environmental Samples Collected from Tokaimura/Ibaraki, Japan" *Sci. Total Environ.*, 42, P33 (1986).